








POLYESTER RESIN COMPOSITION AND FIBER

Patent number: WO0026301
Publication date: 2000-05-11
Inventor: KATO JINICHIRO (JP); TAKAHASHI TETSUKO (JP)
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND (JP); KATO JINICHIRO (JP); TAKAHASHI TETSUKO (JP)
Classification:
- **international:** **C08K3/22; C08K5/13; C08K5/52; D01F1/10; D01F6/92; C08K3/00; C08K5/00; D01F1/10; D01F6/92; (IPC1-7): C08L67/02; C08G63/78; C08K3/22; C08K5/13; C08K5/52; D01F1/10; D01F6/92; D03D15/00**
- **europaean:** C08K3/22; C08K5/13; C08K5/52; D01F1/10; D01F6/92
Application number: WO1999JP06058 19991029
Priority number(s): JP19980309923 19981030; JP19980312552 19981102

Also published as:

 EP1142955 (A1)
 US6680353 (B1)
 MXPA01004195 (A)
 TR200101178T (T2)
 CN1225503C (C)

Cited documents:

 JP7216068
 JP62018423

Report a data error here

Abstract of WO0026301

A polyester resin composition which contains as a resin ingredient a polyester consisting mainly of polytrimethylene terephthalate, satisfies the following requirements (1) to (3), and has an intrinsic viscosity of 0.4 to 2: (1) 90 wt.% or more of the polyester resin ingredient is accounted for by polytrimethylene terephthalate; (2) the composition contains titanium oxide having an average particle diameter of 0.01 to 2 μ m in an amount of 0.01 to 3 wt.%, and (3) the number of titanium oxide particle agglomerates each having a major axis length exceeding 5 μ m is 25 or smaller per mg of the resin. When this composition is spun by the melt spinning method, polyester fibers of the polytrimethylene terephthalate type can be produced through stable spinning/drawing which are reduced in coefficient of friction and have resistance to abrasion, moderate gloss, and a matte effect. The composition is prepared by yielding an ester of terephthalic acid with 1,3-propanediol and/or an oligomer of the ester in the presence of a fine titanium oxide dispersion in which agglomerates are diminished, and condensation-polymerizing the same.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C08L 67/02, C08G 63/78, C08K 3/22, 5/13, 5/52, D01F 1/10, 6/92, D03D 15/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/26301</p> <p>(43) 国際公開日 2000年5月11日(11.05.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06058</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月29日(29.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/309923 1998年10月30日(30.10.98) JP 特願平10/312552 1998年11月2日(02.11.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 加藤仁一郎(KATO, Jinichiro)[JP/JP] 〒882-0036 宮崎県延岡市桜園町34 東旭アパート333 Miyazaki, (JP) 高橋哲子(TAKAHASHI, Tetsuko)[JP/JP] 〒882-0036 宮崎県延岡市桜園町34 東旭アパート531 Miyazaki, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: POLYESTER RESIN COMPOSITION AND FIBER</p> <p>(54)発明の名称 ポリエステル樹脂組成物および繊維</p> <p>(57) Abstract A polyester resin composition which contains as a resin ingredient a polyester consisting mainly of polytrimethylene terephthalate, satisfies the following requirements (1) to (3), and has an intrinsic viscosity of 0.4 to 2: (1) 90 wt.% or more of the polyester resin ingredient is accounted for by polytrimethylene terephthalate; (2) the composition contains titanium oxide having an average particle diameter of 0.01 to 2 μm in an amount of 0.01 to 3 wt.%, and (3) the number of titanium oxide particle agglomerates each having a major axis length exceeding 5 μm is 25 or smaller per mg of the resin. When this composition is spun by the melt spinning method, polyester fibers of the polytrimethylene terephthalate type can be produced through stable spinning/drawing which are reduced in coefficient of friction and have resistance to abrasion, moderate gloss, and a matte effect. The composition is prepared by yielding an ester of terephthalic acid with 1,3-propanediol and/or an oligomer of the ester in the presence of a fine titanium oxide dispersion in which agglomerates are diminished, and condensation-polymerizing the same.</p>		

(57)要約

ポリトリメチレンテレフタレートを主成分とするポリエステルを樹脂成分とし、下記(1)～(3)の条件を満たす極限粘度が0.4～2のポリエステル樹脂組成物である。

(1) ポリエステル樹脂成分90重量%以上がポリトリメチレンテレフタレートから構成されること

(2) 平均粒径が0.01～2 μ mの酸化チタンを0.01～3重量%含有すること

(3) 酸化チタン粒子が集まった凝集体であって、その最長部分長さが5 μ mを超える凝集体の数が25個/mg樹脂以下であること

このポリエステル樹脂組成物に熔融紡糸法を適用して、摩擦係数が低く、磨耗にも強い、適度の光沢と艶消し効果をもつポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル繊維が安定した紡糸・延伸により製造できる。なお、この樹脂組成物は、凝集体が制御された酸化チタン微分散液の存在下にテレフタル酸の1,3-プロパンジオールエステル及び/又はそのオリゴマーの生成及びそれを用いた重縮合反応を行うことにより調製される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	CM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

ポリエステル樹脂組成物および繊維

発明の技術分野

本発明は、酸化チタンを含有するポリトリメチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂組成物及びこの樹脂組成物から熔融紡糸により得られる適切な光沢が発現した艶消しポリエステル繊維に係り、詳しくは酸化チタンの微分散体を改良されたポリメチレンテレフタレート樹脂組成物を用いることで熔融紡糸過程における酸化チタン粒子の凝集体による紡糸パック圧の上昇、繊維強度低下や繊維摩耗性低下が著しく抑制される紡糸・延伸工程で得ることができる改良されたポリトリメチレンテレフタレート繊維に関するものである。

本発明は、ポリトリメチレンテレフタレート繊維に特有の高い摩擦係数という問題を解決し、その結果、紡糸や後加工の諸工程で糸切れや毛羽の少ない、紡糸性に優れたポリトリメチレンテレフタレート繊維に関するものである。

背景技術

ポリトリメチレンテレフタレート（以下、P T Tと略記する）繊維は、低弾性率から由来するソフトな風合い、優れた弾性回復性、易染性といったナイロン繊維に類似した性質と、ウォッシュアンドウェア性、寸法安定性、耐黄変性といったポリエチレンテレフタレート繊維に類似した性質を併せ持つ画期的な繊維であり、その特徴を生かして、衣料、カーペット等への応用が進められつつある。

ポリエチレンテレフタレート（以下、P E Tと略記する）繊維、ナイロン繊維等に代表される合成繊維を衣料用途に用いる場合、用

途によって酸化チタンを繊維中に添加させることで繊維の光沢を制御することが行われる（酸化チタンは、いわゆる艶消し剤として用いられる）。例えば、裏地では、光沢は消費者によって好まれない特性となるために、繊維中に酸化チタンを0.2～1重量%添加して艶消しが行われている。また、水着や婦人用ファンデーションのような明るい色を要求される用途では、酸化チタン量を少なくして光沢が失われないようにすることが要求される。

このように酸化チタンの添加量を変えて用途ごとに繊維の光沢を変えることは、衣料用途用やカーペット用のP T T繊維についても必要となってくる。しかしながら、本発明者らの検討によって、酸化チタンを含有するP T T繊維を製造する際には、以下に示す重大な問題があることが今回初めて見いだされた。

すなわち最も大きな問題は、酸化チタンをP T Tに添加する場合、酸化チタンの添加方法を工夫しなければ、得られたポリエステル樹脂組成物中に酸化チタンの凝集体が大量に含まれることである。この凝集体の生成のしやすさは、類似構造を有するP E Tやポリブチレンテレフタレート（以下、P B Tと略記する）の場合よりも高い傾向にある。

酸化チタンの凝集体が多く含まれた樹脂組成物を熔融紡糸すると、紡口パックに備えたフィルターに凝集体が詰まり、紡口パック内の圧力が短時間で上昇してしまったり、紡口孔が汚れやすくなったり、糸切れや毛羽の発生頻度が高くなったりするといった紡糸性、紡糸収率上、重大な問題が生じる。また、得られた繊維中に粗大凝集体が多く含まれると、それが欠陥となって、繊維強度が大きく低下したり、毛羽が発生しやすくなる。

また、この凝集体は、P T Tチップやその繊維の摩耗性にも悪影響を及ぼす。P T T樹脂組成物は、樹脂が類似の構造を有するP E

TやPBTとは異なり、重合後、急冷してチップ形状とすると結晶化速度が速いために、結晶性の高いチップとなる。このようなチップは比較的脆く、輸送、乾燥、押出機内等でチップがこすれて粉が発生するが、このような現象は凝集体数の増大によっても加速されることが判明した。粉の発生は、ポリマーのロスによる収率低下、空気の抱き込みによる毛羽の増大に繋がる。一方、PETやPBTでは、チップの結晶性が低いのでこのような現象は殆ど起こらない。更に、凝集物は、繊維の摩耗性の低下も引き起こす。PTT繊維は、分子がZ型の大きく曲がったコンホメーションをとるので、PET繊維やPBT繊維と比較して分子間力が低く、そのために摩耗性が低くなるが、凝集体が多くなると、摩耗性の低下程度は一層大きくなる。これに対し、伸びきり構造に近いコンホメーションを取るPET繊維やPBT繊維に対しては、凝集体は摩耗性にPTTの場合ほどの悪影響を及ぼさない。

酸化チタンを含有するPTTの更なる問題は、実質的に酸化チタンを含まないPTTに比較して、紡糸前に行う乾燥工程で樹脂組成物が熱分解を起こしてアクロレインやアリルアルコールの生成量が多くなることである。アクロレインやアリルアルコールは、毒性、催涙性があり、作業環境を悪くする化学物質であるので、その発生量を低減させることは重要な課題である。

最後の問題は、PTT繊維が合成繊維の中でも特に大きな摩擦係数をもつというPTT繊維本来特性に係わる問題である。例えば、繊維－金属摩擦係数でみると、仕上げ剤が繊維表面にない、50d/36fの繊維において汎用のポリエチレンテレフタレート繊維のそれは0.295であるのに対して、PTT繊維それは0.378である。つまり、他の汎用される合成繊維とくらべて、PTT繊維が際立ってゴムの様な特性を有することを考えると理解しやすい。

このように、P T T繊維は際立って高い摩擦係数のために、紡糸・延伸時、あるいは、織り編み、仮撚加工等の加工で被るガイドやロールとの摩擦抵抗が、P E T繊維やP B T繊維からは想像もつかない程度に大きくなり、糸切れや毛羽が発生しやすい傾向を持っている。しかるに、上記の問題を解決する方法については、これまでに何ら開示されていない。

例えば、米国特許 5 7 9 8 4 3 3 号公報にはチタン原子量として、3 0 ~ 2 0 0 p p m の酸化チタンを重合触媒として用いる方法が示されている。しかしながら、この引例には、酸化チタンの分散性に関する問題やその解決について言及されてはいない。更に、ここで用いられている酸化チタンは、チタンアルコキシドとシラノールを水で加水分解して共沈殿させた非晶性酸化チタン／シリカ共沈殿物であり、艶消し剤として用いる結晶性酸化チタンとは化学構造、結晶構造が異なるために艶消し性能が低く、分散性も劣るので、この方法は適切なものではない。更に、この引例で用いる非晶性酸化チタン／シリカ共沈殿物は高い反応性を有するので、1 0 0 p p m 以上添加すると副反応が生じ、得られるポリマーが黄色くなるといった問題が生じる。

米国特許 3 6 8 1 1 8 8 号公報の実施例には、酸化チタンを 0 . 1 重量% 含む P T T が開示されている。しかしながら、酸化チタンの分散性の技術的意義について言及する記載はない。

また、特開昭 6 2 - 1 8 4 2 3 号には、ポリエステル用チタンスラリーの調製方法が、P T T については具体的な説明はなく、実質的に P E T を対象として述べられている。更に、この方法では、エチレングリコール中に酸化チタンとリン酸という強酸と、水酸化ナトリウムやテトラエチルアンモニウムハイドロオキシドといった強塩基を混合して酸化チタン分散液を調製しているが、1, 3 - プ

ロパンジオールでは、これらの添加物は酸化チタンの表面に影響を及ぼし、むしろ凝集物が多くなる傾向にある。P T T繊維における酸化チタンの添加における繊維の摩耗や摩擦係数、分解物の問題の解決手段について示唆する記載がない。

発明の開示

本発明の目的は、光沢を調整すると同時に、パック圧上昇と紡糸工程で糸切れや毛羽の少なく、繊維強度、耐磨耗性の低下が抑制された紡糸、延伸操作の下で、耐磨耗性に優れ、摩擦係数が低減されたP T T繊維を紡糸することができる酸化チタン含有P T T樹脂組成物を得ることである。本発明の具体的な目的は、酸化チタンの凝集体の形成が抑制された、酸化チタン含有1, 3-プロパンジオール分散液を用いて酸化チタンの凝集体の形成が抑制された重合の下で、酸化チタンが微分散されたP T T樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の具体的な目的は、酸化チタンを実質含まないP T T樹脂組成物に比較して、紡糸前の乾燥工程においてアクロレイン、アリルアルコール等の副生物の発生を抑制した繊維製造に最適なP T T樹脂組成物を提供することである。

本発明のより具体的な目的は、特定の安定剤を重合中に添加することで上記問題を解決した、P T Tを得る重合技術及び、得られた樹脂組成物とその繊維の提供である。

本発明者らは、酸化チタンを予め溶剤の中で十分に分散させると同時に、副生する酸化チタン凝集体を除去した酸化チタン分散液を特定の条件下でP T Tの重合段階で添加することにより、酸化チタンが微分散したP T T樹脂組成物が得られことが判明した。

本発明は、このような微分散した酸化チタンを含有するP T T樹

脂組成物に基づいて、パック圧の上昇や繊維強度の低下の問題もなく、摩耗性が向上すると共に、酸化チタンを含有しないP T Tに比べて著しく摩擦係数が低減され、その結果、優れた紡糸性を示すことを見いだした。

本発明によれば、リン化合物または／及びヒンダードフェノール系酸化防止剤の共存のもとで前記の重縮合をすることによって、重合後の酸化チタン含有組成物とその乾燥時に生成するアクロレイン、アリルアルコールを顕著に低減させることができる。

本発明の目的は、基本的に下記(1)～(3)を満足する極限粘度が0.4～2のポリエステル樹脂組成物によって解決される。

(1) 90重量%以上がポリトリメチレンテレフタレートから構成されるポリエステル樹脂成分からなること

(2) 平均粒径が0.01～2 μ mの酸化チタンが0.01～3重量%含有されること

(3) 酸化チタン粒子が集まった凝集体であって、最長部長さが5 μ mを超える凝集体が25個/mg樹脂であること

そして、本発明のポリエステル樹脂組成物は、これに熔融紡糸法を適用して、繊維成形されポリエステル繊維、フィルム、成形品等の形態で用いられるが、特に繊維として有用である。

本発明のP T T樹脂組成物は、少なくとも90重量%がP T Tから構成されるポリエステル樹脂からなる。ここで、P T Tとは、テレフタル酸を酸成分とし、ジオール成分を1,3-プロパンジオール(トリメチレングリコールともいう)として得られるポリトリメチレンテレフタレートでなるポリエステルである。本発明の樹脂組成物及び本発明の繊維の組成成分であるP T Tには、樹脂組成物や繊維の重量に対して10重量%以下で1種もしくはそれ以上の共重成分、他のポリマーや無機物、有機物を含むものであることがで

きる。

本発明でいうP T Tが含むことができる共重合成分としては、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、4-ナトリウムスルホ-2,6-ナフタレンジカルボン酸、3,5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、3,5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、3,5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸トリブチルメチルホスホニウム塩、2,6-ジカルボン酸ナフタレン-4-スルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、2,6-ジカルボン酸ナフタレン-4-スルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、3,5-ジカルボン酸ベンゼンスルホン酸アンモニウム塩、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタメチレングリコール、1,6-ヘキサメチレングリコール、ヘプタメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルグルタル酸、2-メチルアジピン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸等のエステル形成性モノマーが挙げられる。また、積極的に共重合させなくとも、0.01~2重量%の共重合比率で1,3-プロパンジオールが2量化したビス(3-ヒドロキシプロピル)エーテルは共重合される。これは、重合中の副反

応として1, 3-プロパンジオールが脱水2量化し、生成したダイマーがポリマー主鎖中に共重合されるからである。

本発明のポリエステル樹脂組成物を構成するポリマーの極限粘度 $[\eta]$ （固有粘度ともいう）は、0.4～2.0であることが必要である。極限粘度が0.4未満の場合は、樹脂組成物の重合度が低すぎるため、得られる繊維の強度が低くなる他、紡糸性が不安定となる。逆に極限粘度が2.0を超える場合は、熔融粘度が高すぎるために、ギアポンプでの計量がスムーズに行われなくなり、吐出不良等で紡糸性は低下する。更に好ましい極限粘度は0.6～1.5、特に好ましくは0.6～1.4で、強度、紡糸性に優れたPTT繊維を得ることができる。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、平均粒径が0.01～2 μm の酸化チタンが樹脂組成物や繊維重量に対して0.01～3重量%含有されることが、艶消し効果及び摩擦係数の低減の観点から必要である。本発明で用いられる酸化チタンの種類としては、アナターゼ型、ルチル型のいずれでもよく、またアルミナやシリカ等の無機物質や炭化水素基、シリル基等の有機基で表面処理を施していてもよい。好ましくは、本発明に用いる酸化チタンの結晶化度は、50%以上、更には70%以上である。結晶系としては硬度が低く摩擦耗性が小さいことと、1, 3-プロパンジオールに対する分散性が良好な点でアナターゼ型が好ましい。また、酸化チタンによる光分解性を抑制するために、アンチモンを酸化チタンに対して、0.1～1重量%含有していてもよい。また、一度、水、アルコール等の有機溶剤に分散させ、凝集物を除いた酸化チタンを使用してもよい。好ましくは、通常市販されている化合繊用酸化チタンを用いる。酸化チタンの平均粒径としては、0.01～2 μm であることが必要であり、特に好ましくは0.05～1 μm である。平均粒径が0

． 0.1 μm 未満は実用的に得ることが困難であり、また2 μm を越える粒子では、紡口パック中のフィルターに詰まりやすくなるために濾過圧が短時間に上昇してしまったり、紡口孔が汚れやすくなって紡口面をしばしば掃除しなくてはいけなくなる。用いる酸化チタンの粒度分布については、特に制限はないが、1 μm 以上の粒度成分が、酸化チタン全体の20重量%以下が好ましく、特に好ましくは10重量%以下が紡口パック圧上昇が抑制される観点から好ましい。

本発明において、酸化チタンを樹脂組成物に含有させる目的は、得られる繊維の光沢を目的とする用途に応じて所望のレベルに調整することと繊維の摩擦係数を低下させることである。繊維の光沢は、酸化チタンの量を変えることで達成できる。光沢を高くしたい場合は、酸化チタンの含有量を樹脂組成物や繊維重量に対して0.01～0.1重量%程度、好ましくは0.03～0.07重量%にすればよい。ただし、光沢を高くしたい場合は酸化チタンの含有量は限りなく0に近づけてもよいが、あまり光沢が強いきらきらしすぎて安っぽい感触となってしまう。従って、光沢を高くしたい時には少なくとも酸化チタンは0.01重量%含有する必要がある。光沢を抑制したい場合には、0.1～1重量%、特に光沢を抑制したい場合は1～3重量%にすればよい。

酸化チタンの添加による繊維の摩擦係数の低下の度合いは、酸化チタンの添加量にもよるが大きい場合は数10%にも及ぶ。このような摩擦係数の大きな低下は、PET繊維に特有的に観察される現象で、PET繊維やPBT繊維ではみられない現象である。摩擦係数の低下の観点からも酸化チタンの含有量は重要であり、繊維中の酸化チタンの含有量が0.01重量%未満になると摩擦係数の低減効果は小さくなる。逆に3重量%を超えると摩擦係数はもはや低下

しなくなる。好ましくは、0.03～2重量%、更に好ましくは、0.04～2重量%である。

本発明のポリエステル樹脂組成物には、酸化チタン粒子が凝集してひとかたまりになった凝集体であって、その最長部長さが5 μ mを超える凝集体が、25個/mg樹脂（この単位は、1mgの樹脂組成物中に含まれる凝集体の数を示す。）以下であることが必要である。この凝集体の個数は、後述の〔2〕酸化チタン凝集体の測定で測定される数値である。この条件を満たすことで、本発明のポリエステル樹脂組成物や繊維中の酸化チタンを高度に分散させられて、その結果、樹脂組成物の脆さの低減、繊維の摩耗性の低下や毛羽・糸切れの抑止、更には摩擦係数の低減を達成できる。なお、本発明において凝集体とは、ポリエステル樹脂組成物及びその繊維または、それを作るときに反応物に投入する酸化チタン分散液中に存在する、酸化チタンの粒子同士が実質くっついてひとかたまりになった一つの粒子群として数えられるものと定義する。この凝集体はさまざまな形をしているが、凝集体の任意の長さの内、最も長い部分が5 μ mを超える凝集体が、上記問題を解決するために特定量以下であることが必要である。

酸化チタンの凝集体や分散状態は、樹脂組成物を薄く溶融させて得られるフィルムを光学顕微鏡観察することによって確認することができる。凝集体の個数が樹脂組成物中に25個/mg樹脂を超えると、脆くなったり、短時間に紡口パック圧が上昇したり、紡口孔が汚れやすくなったりして糸切れや毛羽が起こりやすくなり、安定に工業生産することができない。また、得られる繊維の摩擦係数も高くなる。好ましくは15個/mg樹脂、以下更に好ましくは、10個/mg樹脂以下、最も好ましくは5個/mg樹脂以下である。こうした樹脂組成物から得られる繊維中の凝集体としては、7個/

mg 繊維（この単位は、1 mg の繊維中に含まれる凝集体の数を示す。）以下が好ましく、更に好ましくは 3 個/mg 繊維以下、最も好ましくは 1 個/mg 繊維以下である。本発明者らは、内部の濾過面積を小さくし、目の細かいフィルターを幾重にも重ねた紡口パックを作成し、これに溶融した樹脂組成物を通過させて短時間に紡口パック圧の上昇の大小を評価する方法を考案し検討したところ、所定時間内に上昇するパック圧の程度が凝集体の数と対応することがわかった。凝集体が多くなると、フィルターに詰まる凝集物が増えるために、短時間で紡口パック圧は高くなる。逆に凝集体が少ないと、紡口パック圧の上昇は極めて小さくなる。例えば、押出機を用いて 265℃ で溶融させた、水分率が 100 ppm 以下の該ポリエステル樹脂組成物を 20 メッシュのフィルターは通るが、28 メッシュのフィルターは通れない粒度の砂の層（濾過面積 660 mm² × 厚さ 2 cm）を通過させ、次に①孔径が 50 メッシュのフィルター、②孔径が 150 メッシュのフィルター、③孔径が 300 メッシュのフィルター、④孔径が 20 μm の焼結フィルター、⑤孔径が 50 メッシュのフィルターを濾過面積 660 mm² で①から⑤の順に通過させ、その後 0.23 mm の孔が 12 個開いた紡口を通過させて、25 g/min の吐出速度で大気中に放出させた時、押出機を出て砂の層に入る時点での圧力の、吐出開始から 5 時間経過した時から 20 時間経過した時の間の上昇分が 40 kg/cm² 以下であると、工業的な紡糸装置を用いて（この場合、濾過面積はこのモデルテストよりもずっと大きい）紡口パック圧の上昇速度も小さく安定に紡糸・延伸でき、しかも得られた繊維の品質は優れていることがわかった。この 40 kg/cm² 以下という圧力上昇は、本発明で規定した樹脂組成物中の凝集体の数の上限である 25 個/mg 以下にほぼ対応している。圧力上昇分が 40 kg/cm² を超えると

、糸切れや毛羽が多くなったり、紡口孔が汚れやすくなる他、繊維表面の摩擦係数を下げる効果も小さくなる。圧力上昇分は小さければ小さいほどよいが、好ましくは 30 kg/cm^2 以下、特に好ましくは 20 kg/cm^2 以下である。

本発明のポリエステル樹脂組成物又はその繊維は、樹脂組成物又は繊維重量に対して $5 \sim 250 \text{ ppm}$ のリン元素量に相当するリン化合物を含有していることが好ましい。PTTは 100°C 以上で乾燥や長時間加熱をすると、わずかではあるが部分的に分解が生じ、アクロレインやアリルアルコールが生成することが知られている。ところが、本発明者らの検討によれば、艶消し剤として用いる酸化チタンを含有するPTTの組成物は、酸化チタンを含まないPTTに比較して、これらの分解物の生成量がかなり多くなることを知った。そして、驚くべきことに、リン化合物を樹脂組成物中に含有せしめることによって、これらの分解物の生成量が大幅に抑制されることが判明した。更に、そしてこのこのように添加されたリン化合物は、重合から衣料製品になるまでの諸工程、溶融重合、固相重合、高温でのチップ乾燥、溶融紡糸、精練、熱セット、染色等の各段階段階での組成物または繊維の着色防止、溶融安定性の向上にも非常に大きな効果を発揮する。

リン化合物としては有機リン化合物が好ましく、特にアクロレインやアリルアルコールの発生抑制、着色防止、溶融安定性の効果が優れ、紡糸性に悪影響を及ぼさないことから、 $\text{O}=\text{P}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$ なるホスフェートまたは、 $\text{P}(\text{OR}^4)(\text{OR}^5)(\text{OR}^6)$ なるホスファイトが好ましい。ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は異種または同種であり、水素原子、または炭素数 $1 \sim 30$ までの有機基、アルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれたものである。また、炭素数 $1 \sim 30$ の有機基の場合

、水素原子の一部又は全部が、ハロゲン原子、エステル基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、イミド基、エーテル結合等で置換されているもよい。

これらのリン化合物の好ましい具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリヘプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、ジメチルホスフェート、メチルホスフェート、3-ヒドロキシプロピルホスフェート、ビス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフェート、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリプロピルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、ジメチルエチルホスファイト、ジメチルホスファイト、メチルホスファイト、3-ヒドロキシプロピルホスファイト、ビス(3-ヒドロキシプロピル)ホスファイト、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸ジメチルナトリウム、リン酸メチルジナトリウム、リン酸、亜リン酸、エチルジエチルホスホノアセテート等が挙げられ、着色防止、溶融安定性の効果が優れ、重合を妨げる能力は低くという観点から、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、リン酸、亜リン酸、エチルジエチルホスホノアセテートが特に好ましい。

本発明のポリエステル樹脂組成物または繊維中に含まれるリン化合物の量としては、樹脂組成物や繊維中に含まれるリン元素の重量

分率を以て示すことができ、その範囲としては、5～250 ppm であることが好ましい。5 ppm未満では分解物の発生抑制の効果が十分に発揮されず、250 ppmを超えると、これらの効果は十分に得られるものの、重合触媒が部分的に失活するために溶融重合や固相重合が進行しにくくなる。好ましくは35～150 ppm、更に好ましくは50～120 ppmである。

また、アクロレインやアリルアルコールの発生の抑制、更には着色防止、溶融安定性の向上を達成するためには、本発明のポリエステル樹脂組成物及びその繊維にヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加することも好ましい。もちろん、先に述べたリン化合物との併用も好ましい。このようなヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、公知のものを使用してよく、例示するならばペンタエリスリトールーテトラエキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3, 9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンゼン)イソフタル酸、トリエチルグリコールービス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールービス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2-チオージエチレンービス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-

(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] が挙げられる。中でもペンタエリスリトール-テトラエキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 等が好ましい。

ヒンダードフェノール系酸化安定剤の使用量としては、樹脂組成物や繊維重量に対して0.002~2重量%が好ましい。これは、2重量%を超えると着色する場合があることと、2重量%以上添加しても熔融安定性を向上させる能力が飽和するからである。また、0.002重量%未満では、アクロレインやアリルアルコールの発生抑制効果が小さい。好ましくは、0.02~1重量%である。

更に、本発明のポリエステル樹脂組成物及びその繊維中に、コバルト化合物が含まれると、アクロレインやアリルアルコールの生成を抑制する他に、得られた樹脂組成物や繊維の白度を大きく高めるという効果がある。コバルト化合物としては、酢酸コバルト、ギ酸コバルト、炭酸コバルト、プロピオン酸コバルト等を用いることができる。コバルト化合物の量としては、樹脂組成物や繊維重量に対して1~25ppmであることが好ましい。1ppm未満では分解物の発生抑制や白度向上の効果が十分に発揮されず、25ppmを超えると、樹脂組成物や繊維が黒っぽくくすんでしまい、用途限定が生じる。好ましくは、2~30ppm、更に好ましくは3~15ppmである。

本発明のポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、各種の添加剤、例えば、酸化チタン以外の艶消し剤、熱安定剤、消泡剤、整色剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、結晶核剤、増白剤などを共重合、または混合して用いられていてもよい。

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法については特に制限

はないが、好ましい方法を以下説明する。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、テレフタル酸を主とするジカルボン酸またはテレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルコールエステル誘導体と1, 3-プロパンジオールを反応させて、テレフタル酸の1, 3-プロパンジオールエステル及び/またはそのオリゴマーを生成させ、その後、重縮合反応させて、ポリエステルを製造する方法において、反応開始から重縮合反応が終了する任意の段階で、一度溶剤に酸化チタンを加え攪拌後、酸化チタン粒子の凝集体を除く操作を行って得られる該溶剤に酸化チタンが分散した液を反応物に添加し、その後重縮合反応を完結させて得ることができる。

ここで重要なのは、凝集体が除かれた酸化チタン分散液の調整方法である。

まず、粉末状の酸化チタンを溶剤に0.1～70重量%になるように添加し、十分攪拌して見かけ上均一に分散した液を調製する。該溶剤中の酸化チタンの好ましい含量は、10～50重量%である。また、用いる溶剤としては特に制限はなく、1, 3-プロパンジオール、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、メタノール、トルエン等を用いることができるが、特に好ましくは1, 3-プロパンジオールである。攪拌方法としては特に制限はないが、効率的な攪拌が好ましく、例えばハイスピードミキサー、ホモジナイザー、ニーダーを用いた攪拌が好ましい。また、ボールミル、ビーズミル等による凝集物の粉碎操作を攪拌後併用してもよい。攪拌時間としては、10分～48時間が好ましい。

こうした酸化チタン分散液は見かけ上均一に見えるが、酸化チタン粒子の凝集体が大量に含まれている。例えば、この分散液を顕微鏡観察すると、ところどころに酸化チタンの凝集物が観察される。

このような状態の酸化チタン分散液を用いて、P T Tを重合しても、酸化チタンの凝集体が大量に含まれるために、紡口パック圧上昇速度の大きい樹脂組成物しか得ることはできない。この凝集体は機械的に砕くことも可能であるが、砕くよりも分散液から凝集体を除去する操作が、効率的かつ簡便で経済的である。

そこで、見かけ上均一に酸化チタンが分散した液には、次に凝集体を除去する操作を施す必要がある。凝集体除去操作としては、公知の方法を用いてよく、例えば、遠心分離、フィルター濾過等が挙げられる。遠心分離は最も簡単でかつ効率がよいので、凝集体を除去するには最良の方法である。用いる遠心分離機としては特に制限はなく、連続式であっても、バッチ式でもよい。遠心分離を行う時に注意すべきことは回転速度とその時間であり、あまり高速で長時間行くと微分散している酸化チタンも遠心分離されて分散液から除かれてしまう。逆に回転速度が遅すぎたり処理時間が短すぎると、分離が不十分となる。回転速度は少なくとも500rpmが好ましく、特に好ましくは2000～10000rpmで、処理時間は2～90分が好ましい。フィルター濾過する場合、用いるフィルターの孔サイズとしては、200～2000メッシュが好ましく、特に好ましくは、300～700メッシュが好ましい。この場合、複数のフィルターを通してよく、また同じフィルターを複数回通過させてもよい。フィルターの種類としては特に制限はなく、金属製、セラミック製、不織布等の有機物製等が挙げられる。

こうして除去される酸化チタンの凝集体は、最も長い部分が5 μ mを超える酸化チタンの粒子がひとかたまりになった凝集体であり、可能な限り除かれることが好ましい。こうして得られた酸化チタン微分散液中の酸化チタンの含有量は、10～30重量%が好ましい。

以下、重合条件の詳細を説明する。重合方法としては、基本的には公知の方法を用いることができる。

すなわちテレフタル酸を主とするジカルボン酸またはテレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルコールエステル誘導体と、1, 3-プロパンジオールを200～240℃の温度で反応させて、その後少なくとも1 torr以下、好ましくは0.5 torr以下の減圧下、250～290℃、好ましくは260～280℃で重縮合反応させて目的とする樹脂組成物を得る。

テレフタル酸を主とするジカルボン酸またはテレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルコールエステル誘導体と1, 3-プロパンジオールの仕込み時のモル比は、1 : 1.3～1 : 3、好ましくは1 : 1.5～1 : 2.5である。1 : 1.3よりも1, 3-プロパンジオールが少なければ、反応時間が著しく長くなって樹脂組成物が着色してしまう。また、1 : 3よりも1, 3-プロパンジオールの量が多くなると、ビス(3-ヒドロキシプロピル)エーテルの生成量が多くなってしまう。

テレフタル酸を主とするジカルボン酸またはテレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルコールエステル誘導体と、1, 3-プロパンジオールを反応させるのために、触媒を用いることが好ましく、好ましい例としては、チタンテトラブトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイド、酢酸コバルト、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸チタン、非晶性酸化チタン沈殿物、非晶性酸化チタン/シリカ共沈殿物、非晶性酸化チタン/ジルコニア共沈殿物等の1種もしくはそれ以上が挙げられる。エステル交換触媒量としては、好ましくは0.02～0.15重量%である。

重縮合触媒は、必ず用いることが必要である。例えば、チタンテ

トラプトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイド、酢酸アンチモン、三酸化アンチモン等が重縮合触媒として挙げられ、チタンテトラプトキシドやチタンテトライソプロポキシドに代表されるチタンアルコキサイドは、反応速度が速いので特に好ましい。重縮合触媒量としては、好ましくは0.03～0.15重量%である。

本発明に用いられるリン化合物、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、コバルト化合物は、重合のどの段階で添加してもよく一気にあるいは数回に分けて添加してもよいが、リン化合物の添加はエステル交換反応終了後以降が、エステル交換反応を妨げることなく、樹脂組成物の着色を最も抑えることができる点で好ましい。なお、反応物の温度が用いるリン化合物の沸点よりも高くなる場合は、そのまま添加すると、蒸発して所定の量を添加することができなくなる。このような場合は、一度1,3-プロパンジオールに少なくとも50℃以上の温度で溶解させ、一度1,3-プロパンジオールと反応させて沸点を高めてから添加する方法が特に好ましい。このような方法を用いることで、所望のリン元素量を樹脂組成物に付与することが可能となる。また、コバルト化合物は触媒として用いてもよい。

酸化チタン粒子の凝集体が除かれた酸化チタン分散液については、好ましくは触媒、リン化合物、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、コバルト化合物を添加後に加えるのがよい。これは、凝集体が除かれた酸化チタン分散液を先に添加し、触媒、リン化合物、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、コバルト化合物を後で添加すると、触媒、リン化合物、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、コバルト化合物が重合物の表面に当たった部分は局部的にpHが大きく変わるので、そのショックで酸化チタンが凝集する可能性があるから

である。好ましくは、触媒、リン化合物、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、コバルト化合物を添加後、少なくとも1分以上十分攪拌した後、凝集体が除かれた酸化チタン分散液を添加するのが好ましい。また、添加するときの温度も250℃を超えると、熱ショックで凝集する可能性が高くなるので、好ましくは250℃以下で添加するのがよい。

こうして得られたポリエステル樹脂組成物は、所定の極限粘度に達すると、重合釜から取り出され、固体状物に変換させる。この時に、重合中にわずかに生成した酸化チタン凝集体を除くために、重合釜の底にフィルターを備えて、凝集体を取り除いてもよく、またそうすることは好ましい。この際に用いるフィルターとしては特に制限はないが、100～2000メッシュが好ましい。

こうして得られたポリエステル樹脂組成物の極限粘度は、通常0.4から0.9程度まで到達させることができ、本発明の目的を達成するものであるが、極限粘度を0.9より高めることは困難となる場合がある。なぜなれば、極限粘度を上げるために反応温度を高くしたりすると、熱分解が起こり粘度が上がりにくくなる場合があるからである。そこで、0.9以上の極限粘度を達成する方法として、好ましい方法は固相重合を用いることである。固相重合を用いると2.0までも極限粘度を高めることが可能となる。固相重合はチップ、粉、繊維状、板状、ブロック状にした樹脂組成物を窒素、アルゴン等の不活性ガスの存在下、あるいは100torr以下、好ましくは10torr以下の減圧下で170～220℃、3～48時間程度行うことができる。

本発明のポリエステル繊維は、以下の(1)～(4)の条件を満たすことを特徴とする極限粘度が0.4～2のポリエステル繊維である。これらの条件を満足することで、適度な艶消しが行われ、摩

擦係数が低減され、摩耗性が改良された、毛羽や糸切れが少ない繊維となる。

(1) 90重量%以上がポリトリメチレンテレフタレートから構成されているポリエステル樹脂成分からなること

(2) 平均粒径0.01~2 μ mの酸化チタンが0.01~3重量%含有されること

(3) 酸化チタン粒子が集った凝集体であって、その最長部長さが5 μ mを超える凝集体が12個/mg繊維以下であること

(4) 複屈折率が0.03以上であること

本発明のポリエステル繊維に必須な条件の内(1)と(2)については、樹脂組成物の内容と同じであるので、以下に条件(3)と(4)について説明を行う。

本発明のポリエステル繊維には、酸化チタン粒子が集った凝集体であって、その最長部長さが5 μ mを超える凝集体が12個/mg繊維以下であることが必要である。この凝集体の個数は実施例の〔2〕酸化チタン凝集体の測定で測定される数値である。凝集体の個数が12個/mg繊維を超えると、繊維の摩耗性が低下したり、毛羽や単糸切れが起こりやすくなる。もちろん、このような状態では、紡糸・延伸性も低く、紡糸収率も低い。好ましくは7個/mg繊維以下、更に好ましくは、3個/mg繊維以下、最も好ましくは1個/mg繊維以下である。

本発明のポリエステル繊維の複屈折率は0.03以上であることが必要である。複屈折率は、繊維中におけるポリマー鎖の繊維軸方向での配向を示すパラメーターである。複屈折率が0.03未満であると、得られた繊維のポリマー鎖の配向が不足しポリマー鎖が動きやすい状態のまま存在するので、繊維の摩擦係数が高くなったり、繊維の摩耗性が低下したりして、本発明の目的を達成できない他

、更には常温付近に保存しても繊維の物性が経時的に変化する。このような構造変化のしやすい状態で布帛にしても染色性や布帛物性が保存状態で変化するために、染色斑や物性斑を起こしやすい布帛となってしまう。このような問題を完全になくすためには、好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.06以上である。また、0.03～0.06では、繊維の配向が不十分なため、更に延伸を加えながら、撚りを掛けたり仮撚すると、バルキー性やストレッチ特性を持つ加工糸を提供することもできる。

本発明のポリエステル繊維の形態は、長繊維、短繊維のいずれであってもよい。また長繊維の場合、マルチフィラメント、モノフィラメントのいずれであってもよく、スパンボンド法、マイクロウェブ法等による不織布に加工されてもよい。

更に、本発明のポリエステル繊維は、通常法、直延法、高速紡糸法等で得られる延伸糸、仮撚り加工等に用いる半延伸糸（いわゆるPOY）、各種加工糸等、通常の合成繊維で使用される構造のものは全て含むことができる。

総デニールとしても特に制限はなく、5～1000d、衣料用に用いる時は特に5～200dが好ましい。単糸デニールも特に制限はないが、好ましくは0.0001～10dである。もちろん、モノフィラメントとして使用する時は、10～2000dであってもよい。また断面形状についても、丸型、三角型、扁平型、星型、w型等、特に制限はなく、中実であっても中空であってもよい。

以下、本発明のポリエステル繊維の物性について説明する。

例えば、延伸糸の場合、強度は極限粘度と延伸倍率によっても異なるが、少なくとも2.5g/d以上、通常3.5g/d以上である。特に、強度に関する本発明の最大の特徴は、酸化チタン粒子の凝集体量が少なく、しかも原料ポリマーの熔融安定性を十分に高め

ているために、極限粘度を高めても熔融段階で分子量低下が起こりやすく、高い強度を発現することが可能となることである。従って、本発明のポリエステル繊維では、例えば極限粘度が0.7程度で4 g/d以上、極限粘度が1以上になれば、5 g/dの強度を発現することも可能となる。この場合の伸度としては、25～50%程度である。

繊維の弾性率は、本発明のポリエステル繊維の大きな特徴であり、20～30 g/d程度と極めて小さい値を示す。弾性率が小さいということは、その布帛が極めてソフトな風合いを示すということの意味する。また、弾性回復性が極めて優れるというのも本発明のポリエステル繊維の大きな特徴である。繊維を15%程度まで伸長しても本発明のポリエステル繊維は、ほぼ100%元の長さに戻り、20%伸長でも、通常は70%以上、場合によっては80%を超える弾性回復率を示す。従って、本発明のポリエステル繊維を布帛にすると、用途ごとに適切な光沢と強さを持ちながら、ソフトな風合いでかつ、ストレッチ性のよいものを提供することが可能となる。更に、酸化チタンの分散性が著しく優れているので、摩擦係数を下げて、ガイドやロール等への引っかかりを抑制して紡糸性を高め、更に、凝集物が欠陥となることなく、摩耗性がよい繊維となっている。

本発明のポリエステル繊維は、前述した本発明のポリエステル樹脂組成物に既知のPTTの紡糸方法を適用して製造することができる。例えば、本発明者らによる国際公開番号WO 99/11845号や国際公開番号WO 99/27168号に開示された紡糸方法をそのまま用いることが特に好ましい。すなわち、本発明のポリエステル繊維は、少なくとも100 ppm、好ましくは50 ppm以下の水分量まで乾燥させた本発明の樹脂組成物を押出機等を用いて溶

融させ、その後溶融した樹脂組成物を紡口より押出した後に巻き取り、次いで延伸を行うことにより得ることができる。ここで巻き取った後に延伸を行うとは、紡糸を行った後にボビン等に巻き取り、この糸を別の装置を用いて延伸する、いわゆる通常法や、紡口より押し出された樹脂組成物が完全に冷却固化した後、一定の速度で回転している第一ロールに数回以上巻き付けられることにより、ロール前後での張力が全く伝わらないようにし、第一ロールと第一ロールの次に設置してある第二ロールとの間で延伸を行うような、紡糸－延伸工程を直結したいわゆる直延法を指す。

本発明のポリエステル繊維は、単独使い、又は布帛の一部に使用することで、ソフト性、ストレッチ性、発色性に優れた布帛となる。布帛の一部に使用する場合、用いる本発明の繊維以外の他の繊維としては特に制限はないが、特にストレッチ繊維、セルロース繊維、ウール、絹、アセテート繊維等の繊維と混用することで、公知の合成繊維や化学繊維を用いた混用布帛では得られないソフト感やストレッチ性といった特徴を発現させることができる。ここで、布帛とは織編物をいう。

本発明の布帛は、上記の混用布帛をも含め、用いるポリエステル繊維の形態、製編織方法については特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、経糸または緯糸に用いる平織物、リバーシブル織物等の織物、トリコット、ラッセル等の編物などが挙げられ、その他交撚、合糸、交絡を施してもよい。

本発明の布帛は、混用布帛も含め、染色されていてもよく、例えば製編織後、常法により精練、プレセット、分散染料又はカチオン染料による染色、ファイナルセットの過程を経て染色することができる。また、必要に応じて、精練後、染色前に常法によりアルカリ減量処理することができる。特に、カチオン染料を使用する場合は

、5-スルホイソフタル酸に代表されるスルホイソフタル酸塩を全カルボン酸成分に対して、1～3モル%、好ましくは1.5～2.5モル%共重合させることが必要である。

精練は40～98℃の温度範囲で行うことができる。特にストレッチ繊維との混用の場合には、リラックスさせながら精練することが弾性を向上させるのでより好ましい。

染色前後の熱セットは一方あるいは両方共省略することも可能であるが、布帛の形態安定性、染色性を向上させるためには両方行うことが好ましい。熱セットの温度としては、120～190℃の温度、好ましくは140～180℃であり、熱セット時間としては10秒～5分、好ましくは、20秒～3分である。

染色はキャリアーを用いることなく、70～150℃、好ましくは、90～120℃、特に好ましくは90～100℃の温度で行うことができる。染色を均質に行うために、酢酸や水酸化ナトリウム等を用いて染料に応じたpHに調整すると同時に、界面活性剤から構成された分散剤を使用することは特に好ましい。

染色後は公知の方法によりソーピングまたは還元洗浄を行う。これらの方法は公知の方法でよく、例えば、炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液中で、ハイドロサルファイトナトリウム等の還元剤を用いて処理することができる。

発明を実施するための最良の実施形態

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明は実施例などにより限定されるものでない。なお、実施例中の主な測定値及び評価値は以下の測定方法もしくは評価方法で得られたものである。

〔1〕極限粘度の測定

この極限粘度 $[\eta]$ は、オストワルド粘度管を用い、35℃、 α -クロロフェノールを用いて比粘度 η_{sp} と濃度 C (g/100ミリリットル) の比 η_{sp}/C を濃度ゼロに外挿し、以下の式に従って求めた。

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp} / C)$$

〔2〕酸化チタン凝集体の測定

樹脂組成物または繊維 1 mg を 2 枚の 15 mm × 15 mm のカバーガラスに挟み込み、ホットプレート上で (融点 + 20 ~ 30) °C の温度で溶融させた。溶融後、カバーガラスに 100 g の荷重を掛けて、溶融物をカバーガラスからはみ出さないように、2 枚のカバーガラス間に密着させ広げ、それを冷水に投入して急冷した。急冷させることで、ポリマーの結晶化を妨げ、酸化チタンの分散状態を観察しやすくなる。同様の操作を 5 回行い、カバーガラスに挟まれたサンプルを 5 つ用意した。

このサンプルを光学顕微鏡を用いて、カバーガラス間に広がった樹脂組成物を 200 倍の倍率で拡大し、カバーガラス内に広がった樹脂組成物を全領域観察した。酸化チタンの凝集体は、分散した酸化チタン粒子よりも大きくなっているが、顕微鏡を通して見える凝集体の、最長部長さが 5 μ m を越えるものを酸化チタンの凝集体とし、その数を数え用いた樹脂組成物又は繊維の単位重量当たりの数に換算した。用意した 5 つのサンプル全てについて同様の観察を行い、その平均値を凝集体の数 (単位: 個/mg 樹脂又は、個/mg 繊維) とした。

〔3〕ポリエステル樹脂組成物又は繊維中のリン元素量及びコバルト元素量の測定

リン元素量及びコバルト元素量は、高周波プラズマ発光分光分析

(機種：IRIS-AP、サーモジャーレルアッシュ社製)を用いて測定した。

分析試料は、以下のようにして調整した。三角フラスコ0.5gの樹脂組成物又は繊維と15ミリリットルの濃硫酸を加え、150℃のホットプレート上で3時間、350℃のホットプレート上で2時間分解させた。冷却後、過酸化水素水を5ミリリットル加え、酸化分解した後、その液を5ミリリットルまで濃縮し、濃塩酸／水(1:1)の水溶液を5ミリリットル加え、更に水を40ミリリットル加え分析試料とした。

〔4〕酸化チタンの平均粒径の測定

原料の酸化チタンの平均粒径は、酸化チタンをヘキサメタリン酸ナトリウム1g／リットル水溶液に分散させ、堀場製作所製レーザー回折式／散乱式粒度分布測定装置(LA-920)を用いて測定した。

樹脂組成物中又は繊維中の酸化チタンの平均粒径は、〔2〕と同様にカーバークラス内で熔融させたポリマー中に分散した酸化チタン粒子を顕微鏡観察し、300個分散した酸化チタン粒子の最長部長さの平均値を平均粒径とした。本発明の場合、原料の酸化チタンの平均粒径とポリマー中の平均粒径は、ほぼ同じ値を示すので、いずれの測定法を用いてもよい。

〔5〕ポリエステル樹脂組成物の紡口パック圧上昇モデルテスト

押出機を用いて265℃で熔融させた、水分率が100ppm以下のポリエステル樹脂組成物を、20メッシュのフィルターは通るが、28メッシュのフィルターは通れない粒度の砂の層(濾過面積660mm²×厚さ2cm)を通過させ、次に①孔径が50メッシュのフィルター、②孔径が150メッシュのフィルター、③孔径が300メッシュのフィルター、④孔径が20μmの焼結フィルター

(US FILTER社製、DYNALLOY X-7)、⑤孔径が50メッシュのフィルターを濾過面積660mm²で①から⑤の順に通過させ、その後0.23mmの孔が12個開いた紡口を通過させて、25g/minの吐出速度で大気中に放出させた時、押出機を出て砂の層に入る時点での圧力の、吐出開始から5時間経過した時から20時間経過した時の間の上昇分を測定した。この場合、圧上昇が40kg/cm²以下であれば、工業的なスケールで紡糸を行っても、紡口パック圧上昇が問題のないレベルである。

〔6〕アクロレイン、アリルアルコールの発生量の測定

丸形炉（三菱化学社製、塩素-硫黄測定装置TOX-10Σ）に樹脂組成物又は繊維をのせ、130℃、24時間、50ミリリットル/minの流量の空気を流し、試料を通過した空気を漏らすことなく、ドライアイス/アセトンバス中に通したチューブ（チューブの中にはポリオキシメチレンを充填している）に導いた。こうして発生したアクロレイン、アリルアルコールをチューブ中に捕捉した。次に、このチューブを加熱離脱装置（島津製作所社製、FLS-1）に繋ぎ、-30℃から200℃まで加熱して、チューブ中のアクロレイン、アリルアルコールを気化させ、GC/MS（ガスクロマトグラフィーとマススペクトル測定器が繋がったもの、島津製作所社製、QP-5000、カラム：DB624、60m）に導き、40℃から200℃まで10℃/minの昇温速度で測定して、捕捉したアクロレイン、アリルアルコールの量を求めた。この量は、樹脂組成物又は繊維1gを用いた時、空气中、130℃、24時間加熱した時に発生する、アクロレイン、アリルアルコールの量（用いた樹脂組成物を基準として、ppm単位で示す）を示す。

〔7〕樹脂組成物紡糸性評価方法（毛羽率の測定）

水分率を50ppm以下に乾燥したポリエステル樹脂組成物を押

出温度 270℃で熔融させ、紡口孔（36孔、直径0.23mm）を通し、イソオクチルステアレート5.2重量%、オレイルエーテル2.7重量%、炭素数15、16のアルカンスルホネートナトリウム1.1重量%、レッドウッド粘度が130秒の流動パラフィン10重量%からなる油剤を繊維重量に対して0.4～0.7重量%になるように付着させ、1600m/minの紡糸速度で熔融紡糸し、更にホットロール55℃、ホットプレート140℃で延伸を行った。得れた繊維の繊度、フィラメント数は、50d/36fに設定した。毛羽率は500gパーンを1000本取り、その中で表面に出た毛羽があるものを数え、その数を1000で割った数値に100を掛けてを毛羽率（%）とした。

〔8〕 繊維の力学物性（強度、伸度、弾性率）の測定

JIS-L-1013に準じて測定した。

〔9〕 複屈折率の測定

繊維便覧－原料編、p. 969（第5刷、1978年丸善株式会社）に準じ、光学顕微鏡とコンペンセーターを用いて、繊維表面に観察されるリターデーションから求めた。

〔10〕 弾性回復率の測定

繊維をチャック間距離20cmで引っ張り試験機に取り付け、伸長率20%まで引っ張り速度20cm/minで伸長し1分間放置した。この後、再び同じ速度で収縮させ、応力－歪み曲線を描く。繊維の収縮中、応力がゼロになった時の伸度を残留伸度（A）とする。弾性回復率は以下の式に従って求めた。

$$\text{弾性回復率（\%）} = ((20 - A) / 20) \times 100$$

〔11〕 摩擦係数の測定

ここでは、フィラメント・金属動摩擦係数を求めた。エイコー測器（株）製のμメーターを用いて下記の条件で測定した。摩擦体で

ある、表面を鏡面に仕上げた直径 25 mm の鉄製円筒に繊維を 0.4 g/d の張力を掛けながら、繊維の摩擦体への入り方向と出方向を 90° にして 25℃、65% RH の雰囲気下、100 m/min の速度で摩擦させた時の繊維の動摩擦係数 μ を以下の式に従って求めた。

$$\mu = (360 \times 2.3026 / 2\pi\theta) \times \log_{10}(T_2 / T_1)$$

T_1 : 摩擦体への入側の張力 (デニール当たり 0.4 g 相当の張力とする)

T_2 : 摩擦体より出側の張力

π : 円周率

θ : 90°

〔12〕糸摩擦切断数の測定

糸摩擦切断数は、繊維同士を擦り合わせた時に切断が起こるまでの擦り合わせた回数で示したものである。繊維の摩耗しやすさの目安となるものである。すなわち回数が多いほど、摩耗性がよい (摩耗しにくい) ことを示す。

糸摩擦切断数は、東洋精機製作所 (株) の糸摩擦抱合力試験機 (No. 890) を用いて測定した。糸の両端に滑車を通して並んだ 2 つの留め金で糸の両端を結びつけた。この留め金は 20 mm のストローク長で往復運動することができる。滑車を回転させ、2 回撚りを掛けて、50 g の荷重を掛けて、150 ストローク/分で留め金を往復させた。往復運動の回数はカウンターで計測することができ、糸切断までの回数を糸摩擦切断数として求めた。

参考例 1

以下の実施例で使用した酸化チタン分散液は下記により調製したものである。

方法①：

1, 3-プロパンジオールに平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のアナターゼ型酸化チタンを 20 重量% 加え、1000 rpm で 10 時間攪拌した。

方法②：

1, 3-プロパンジオールに平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のアナターゼ型酸化チタンを 21 重量% 加え、1000 rpm で 10 時間攪拌した。その後、6000 rpm の遠心分離を 25 分を行い、上澄み液のみ単離した。処理液中の酸化チタンの含量は 20 重量% であった。遠心分離器で除去された酸化チタンを光学顕微鏡で観察したところ、最長部長さが $5 \mu\text{m}$ を超える、酸化チタン粒子が集まった凝集体が存在した。

方法③：

1, 3-プロパンジオールに平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のアナターゼ型酸化チタンを 21 重量% 加え、1000 rpm で 10 時間攪拌した。その後、500 メッシュのフィルターを 3 回通した。処理液中の酸化チタンの含量は 20 重量% であった。遠心分離器で除去された酸化チタンを光学顕微鏡で観察したところ、最長部長さ $5 \mu\text{m}$ を超える酸化チタン粒子が集まった凝集体が存在した。

方法④：

1, 3-プロパンジオールに平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のアナターゼ型酸化チタンを 21 重量% 加え、1000 rpm で 10 時間攪拌した。その後、500 メッシュのフィルターを 1 回通し、更に 6000 rpm の遠心分離を 25 分を行い、上澄み液のみ単離した。処理液中の酸化チタンの含量は 20 重量% であった。遠心分離器で除去された酸化チタン粒子を光学顕微鏡で観察したところ、最長部長が $5 \mu\text{m}$ を超える、酸化チタン粒子が集まった凝集体が存在した。

実施例 1 ～ 8

テレフタル酸（以下、TPAと略記する）1300重量部と1,3-プロパンジオール1369重量部を混合し、常圧下、ヒーター温度240℃でエステル化した。チタンテトラブトキシド（0.1重量％／TPA、この単位は、TPAに対する重量比を表す）、表1に示すリン化合物又は／及びヒンダードフェノール系酸化防止剤、表1に示す参考例1の方法②～④で得た酸化チタン分散液を順に5分おきに加え、270℃、0.2 torrで2.5時間重縮合した。尚、リン化合物やヒンダードフェノール系酸化防止剤は、1,3-プロパンジオールの2重量％溶液の形で重合系に添加した。また表中のリン化合物、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、酸化チタン分散液の重量％は最終的に得られた樹脂組成物中の重量％を示す。こうして得られた極限粘度0.68の樹脂組成物をローブ状に水中に引き出し、チップ状にカットした。その後、窒素雰囲気下で、215℃、5～7時間固相重合を行い、ポリエステル樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物中の酸化チタン粒子の平均粒径は0.5 μmであった。

こうして得られた樹脂組成物を用いて、(7)の紡糸方法によって延伸糸を得た。繊維物性は表2に示す。実施例1～8のいずれの場合も、酸化チタン粒子の凝集体の個数、摩擦係数共に小さく、そのために毛羽率が低く品質のよいPTT繊維を得ることができた。また、すべての実施例では、アクロレイン及びアリアルアルコールの発生量は低いレベルであった。また、実施例1、5の糸摩擦切断数は、各々431回、453回であった。なお、得られた繊維中の酸化チタン粒子の平均粒径は、0.5 μmであった。

比較例 1

リン化合物やヒンダードフェノール系酸化防止剤は、加えずに、

参考例 1 の方法①で酸化チタン分散液を添加した以外は実施例 1 を繰り返した。

得られた樹脂組成物には凝集体が多く含まれ、そのために紡口パック圧は 52 kg/cm^2 と大きな値を示し、毛羽率も大きくなった。摩擦係数も悪くなっていたことも、毛羽率を下げる原因と思われる。また、このチップを擦った時に生成する粉の量は、実施例 1 のチップと比較して多かった。

また、糸摩擦切断数は、76 回と低かった。

比較例 2

トリメチルホスフェートを 0.05 重量%を加え、酸化チタンを加えずに、参考例 1 の方法①で酸化チタン分散液を添加した以外は実施例 1 を繰り返した。

得られた樹脂組成物には、酸化チタンは含まれないために紡口パック圧は 9 kg/cm^2 と小さな値を示しているが、摩擦係数が高く、延伸時に、ホットロールに繊維が引っかかり、その結果毛羽率も大きくなった。また、得られた繊維は光沢が強すぎ、安っぽい感触を与えた。

比較例 3

酸化チタンを含まない、極限粘度 0.72 の PET と、実施例 1 で用いた酸化チタンをエチレングリコール中で②の方法で分散させた酸化チタン分散液を用いて重合した酸化チタン 0.5 重量%含む、極限粘度 0.72 の PET の 50 d / 36 f の繊維の摩擦係数を測定したところ、各々 1.967 と 1.934 であった。この場合、繊維にはオレイルオレエート 30 重量%、ヘキシルステアレート 35 重量%、乳化剤 30 重量%、制電剤 5 重量%からなる油剤を 0.7 重量%付着させた。また、糸摩擦切断数は、共に 2000 回以上であった。

また、実施例 1 で用いた酸化チタンをエチレングリコール中で①の方法で分散させた酸化チタン分散液を用いて重合した酸化チタンを 0.5 重量%含む、極限粘度 0.72 の PET の 50 d / 36 f の繊維を調製した。油剤は、上記の油剤を使用した。この繊維の中の凝集体数は 16 個 / mg 繊維であり、摩擦係数は 1.936、糸摩擦切断数は 2000 回以上であった。

PET 繊維は、PTT と類似の化学構造を持つが、PTT 繊維の場合とは大きく異なり、摩擦係数や摩耗性に凝集体が与える影響は軽微である。

実施例 9

テレフタル酸ジメチル（以下、DMT と略記する）25000 重量部、1,3-プロパンジオール 21553 重量部、エステル交換触媒として、酢酸カルシウムと酢酸コバルト 4 水和塩の 7 : 1 混合物を理論ポリマー量の 0.1 重量% / DMT（この単位は、DMT に対する重量比を表す）加え、50℃、で 3 時間エステル交換した。その後、トリメチルホスフェートを 0.1 重量% / DMT 加え、更に方法④で酸化チタン液を加え、酸化チタンの含量を 0.4 重量%にした。その後、0.1 torr の真空下、275℃で 3 時間重合を行い、極限粘度 0.75 の白度に優れたエステル樹脂組成物を得た。リン元素の含量は、180 ppm、コバルト元素の含量は 20 ppm であった。

〔7〕 前述した樹脂紡糸性評価方法の紡糸方法で得られた繊維の酸化チタンの凝集体の数は、1 個 / mg 繊維で紡口バック圧上昇は 12 kg / cm² であり、かつ摩擦係数も低くそのために毛羽率が低く品質のよい PTT 繊維を得ることができた。繊維中のリン元素の含量は、175 ppm、コバルト元素の含量は 15 ppm であった。また、アクロレインやアリルアルコールの発生量は、低いレベ

ルであった。又、繊維中の酸化チタンの平均粒径は $0.5 \mu\text{m}$ 、P
T T 含有量は 99 重量%であった。

表1 原料（ポリエステル樹脂組成物）の組成と物性

実施例	添加剤	リン 元素量 ppm	酸化チタン 含有量 %	PTT量 重量%	極限粘度 dl/g	TiO ₂ 凝集体 の個数 個/mg樹脂	圧上界 kg/cm ²	上段：7コロイン量 下段：7コロイン量 ppm
1	OP(OCH ₃) ₃ 0.05重量%	88	方法② 0.5重量%	98.7	0.92	2	25	3.9 7.2
2	OP(OCH ₃) ₃ 0.05重量%	80	方法③ 0.5重量%	98.9	0.92	4	35	3.5 8.3
3	OP(OCH ₃) ₃ 0.05重量%	83	方法④ 0.5重量%	98.8	0.92	1	15	3.7 8.4
4	-	0	方法④ 0.5重量%	98.7	0.92	2	17	4.2 10.1
5	Irg1010 0.05重量%	0	方法④ 0.5重量%	98.7	0.92	1	15	4.0 7.8
6	OP(OCH ₃) ₃ 0.02重量% Irg1010 0.03重量%	40	方法④ 0.5重量%	98.7	0.92	1	16	3.4 5.6
7	OP(OCH ₃) ₃ 0.1重量%	161	方法④ 0.05重量%	98.6	0.92	1	11	3.2 5.1
8	OP(OCH ₃) ₃ 0.1重量%	156	方法④ 2.0重量%	98.6	0.92	7	25	3.4 5.7
9	OP(OCH ₃) ₃ 0.1重量%	157	方法④ 0.4重量%	99.2	0.75	2	12	3.5 5.8
比較例								
1	-	0	方法① 0.5重量%	98.7	0.92	32	52	4.3 12.6
2	OP(OCH ₃) ₃ 0.05重量%	85	添加せず	99.1	0.92	0	9	3.0 5.1

PTT：ポリトリメチレンテトラエキス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフ
Irg1010：エニール）フェノール系酸化防止剤〕
（チババース）

表2 ポリエステル繊維と物性

実施例	添加剤	リン 元素量 ppm	酸化チタン 含有量 %	PTT量 重量%	極限粘度 dl/g	TiO ₂ 凝集体 の個数 個/mg繊維	上段：アクリル酸 下段：アクリル酸 ppm	強度 g/d	伸度 %	弾性 率 g/d	弾性 回復率 %	複屈折 率	摩擦 係数	羽毛 率 %
1	OP(OCH ₃) ₃ 0.05重量%	87	方法② 0.5重量%	98.6	0.90	2	3.8 7.1	4.2	37	23	89	0.072	1.500	0.2
2	OP(OCH ₃) ₃ 0.05重量%	78	方法③ 0.5重量%	98.8	0.90	2	3.4 8.2	4.2	37	23	85	0.073	1.501	0.2
3	OP(OCH ₃) ₃ 0.05重量%	80	方法④ 0.5重量%	98.8	0.90	1	3.7 8.3	4.3	37	23	87	0.071	1.502	0.2
4	—	0	方法④ 0.5重量%	98.4	0.87	1	4.7 13.4	4.3	36	25	90	0.065	1.503	0.4
5	Irg1010 0.05重量%	0	方法④ 0.5重量%	98.4	0.88	1	4.0 7.7	4.4	36	23	88	0.072	1.502	0.2
6	OP(OCH ₃) ₃ 0.02重量% Irg1010 0.03重量%	41	方法④ 0.5重量%	98.4	0.90	1	3.2 5.3	4.3	38	25	84	0.072	1.510	0.3
7	OP(OCH ₃) ₃ 0.1重量%	156	方法④ 0.05重量%	98.9	0.91	1	3.1 5.0	4.3	37	26	85	0.078	1.904	0.3
8	OP(OCH ₃) ₃ 0.1重量%	156	方法④ 2.0重量%	98.2	0.91	2	3.7 5.7	4.2	37	28	87	0.076	1.476	0.2
9	OP(OCH ₃) ₃ 0.1重量%	153	方法④ 0.4重量%	99.1	0.73	1	3.3 5.7	4.3	38	28	90	0.078	1.532	0.2
比較例														
1	—	0	方法① 0.5重量%	98.4	0.86	21	4.8 13.1	3.7	38	25	85	0.075	1.515	1.3
2	OP(OCH ₃) ₃ 0.05重量%	85	添加せず	99.2	0.90	0	3.1 5.2	4.0	37	24	87	0.073	2.014	1.4

PTT : ポリトリメチレンテレフタレート
Irg1010 : ベンタエリスリトール-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート
(チバスベキヤリテイーケミカル社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤)

実施例 10

テレフタル酸ジメチル（以下、DMTと略記する）25000重量部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル500重量部、1,3-プロパンジオール21553重量部、エステル交換触媒として、酢酸カルシウムと酢酸コバルト4水和塩の7:1混合物を理論ポリマー量の0.1重量%/DMT（この単位は、DMTに対する重量比を表す）加え、50℃、で3時間エステル交換した。その後、トリメチルホスフェートを0.1重量%/DMT加え、更に方法④で酸化チタン液を加え、酸化チタンの含量を0.04重量%にした。その後、0.1 torrの真空下、275℃で3時間重合を行い、極限粘度0.68の白度に優れたPTTが96.5重量%酸化チタンの凝集体の数が2個/mg樹脂のエステル樹脂組成物を得た。リン元素の含量は、171ppm、コバルト元素の含量は18ppmであった。樹脂組成物中の酸化チタンの平均粒径は、0.5μmであり、PTT含有量は97.5重量%であった。

（7）の樹脂紡糸性評価方法の紡糸方法で得られた繊維の酸化チタンの凝集体の数は、1個/mg繊維で紡口バック圧上昇は15kg/cm²であり、かつ摩擦係数も1.563と低くそのために毛羽率0.2と低く、品質のよい、複屈折率が0.075のPTT繊維を得ることができた。また、アクロレインとアリルアルコールの発生量は、各々3.3ppmと5.8ppm）と低いレベルであった。繊維中のリン元素の含量は、164ppm、コバルト元素の含量は15ppmであった。繊維中の酸化チタンの平均粒径は、0.5μmであり、PTT含有量は97.4重量%であった。

実施例 11

実施例4の条件で、重合開始段階で酢酸コバルトを0.005重量%/TPA添加して、実験を繰り返した。コバルト元素の含有量

は 8 p p m であった。酸化チタン凝集体数は、0.5 個 / m g 樹脂であり、圧上昇は 10 k g / c m²、毛羽率は 0 であった。樹脂組成物中の酸化チタンの平均粒径は 0.5 μ m であった。又、樹脂組成物中の P T T 量は 99 重量 % であった。

(7) 樹脂紡糸性評価方法の紡糸方法により、複屈折率が 0.075 の、コバルト含量が 5 p p m 酸化チタンの凝集体が 0.1 m g / 繊維の P T T 繊維を得ることができた。また、アクロレインとアリルアルコールの発生量は、各々 3.1 p p m と 5.7 p p m と低いレベルであった。繊維中の酸化チタンの平均粒径は 0.5 μ m であった。又、樹脂組成物中の P T T 量は 99 重量 % であった。

実施例 12

実施例 9 で得られたポリエステル繊維と 210 デニールのポリウレタン系ストレッチ繊維ロイカ（旭化成工業製）を用いて経編地を作成した。この場合、ゲージは 28 G、ループ長は、ポリエステル繊維が 1080 m m / 480 コース、ストレッチ繊維が、112 m m / 480 コースとし、打ち込み密度を 90 コース / インチとした。また、ポリエステル繊維の混率は 75.5 % に設定した。

得られた生機を 90 °C、2 分間リラックス精錬し、160 °C、1 分間乾熱セットした。分散染料であるダイアニックスブラック B G - F S（ダイスタージャパン社製）を 8 % o w f、染色助剤であるニッカサンソルト 1200 を 0.5 g / リットル存在下、酢酸で p H を 6 に調整して、浴比 1 : 30 で 110 °C、60 分間染色を行った。

得られた布帛は、ソフトで、ストレッチ性に富み、適度な光沢を有する、従来の P E T 繊維やナイロン繊維からは得られない独自の風合いを有するものであった。

実施例 13

実施例 10 で調製されたポリエステル繊維と 210 デニールのポリウレタン系ストレッチ繊維ロイカ（旭化成工業製）を用いて経編地を作成した。この場合、ゲージは 28 G、ループ長は、ポリエステル繊維が 1080 mm / 480 コース、ストレッチ繊維が、112 mm / 480 コースとし、打ち込み密度を 90 コース / インチとした。また、ポリエステル繊維の混率は 75.5 % に設定した。

得られた生機を 90 °C、2 分間リラックス精練し、160 °C、1 分間乾熱セットを施した。カチオン染料であるカヤクリルブラック BS-ED（日本化薬（株）製）を用い、分散剤はディスパー TL（明成化学（株）製）を 1 g / リットル使用し、硫酸ナトリウム 50 g / リットルと炭酸ナトリウム 15 g / リットルを加え、pH を 11 に調整した水溶液に染料濃度 2 % o w f で加えて、浴比 1 : 50 で 110 °C、1 時間染色を行った。染色後、グランアップ P（三洋化成工業（株）製）1 g / リットル、浴比 1 : 50 で 80 °C、10 分間ソーピングした。染色後、常法により仕上げを行った。

得られた布帛は、ソフトで、ストレッチ性に富み、適度な光沢を有する、鮮明性に優れたものであり、従来の PET 繊維やナイロン繊維からは得られない独自の風合いを有するものであった。

産業上の利用可能性

本発明の PTT を主体とするポリエステル樹脂組成物は、酸化チタンが高度に微分散されているので、これを用いる溶融紡糸法にあっては、バック圧上昇の少ない安定した紡糸によって、適度な光沢、適度な艶消しを有する PTT 繊維が提供される。また繊維は酸化チタンの凝集体による繊維強度や摩耗性の低下が極めて少なく、摩擦係数が低減されているので、紡糸や加工段階で繊維が接触するロール、ガイド上での繊維摩擦等が低減されて、円滑な紡糸や加工で

きる繊維を提供することができる。

本発明の酸化チタンを含有するP T T樹脂組成物は、酸化チタンを含有するにも係わらず、チップ等の紡糸前の乾燥工程でのアクロレイン量、アリルアルコール量の発生が抑制されるので、白度に優れた樹脂組成物や繊維を得ることができる。

本発明のポリエステル繊維は、インナーウェア、スポーツウェア、パンスト、裏地、水着等の衣料、更には、カーペット、芯地、フロッキー、ガット、人工芝、ロープ、バック、傘地、テント等の資材用品向けの繊維素材として有用である。本発明の樹脂組成物は、フィルムや成形品に用いることもできる。

請 求 の 範 囲

1. 以下の(1)～(3)の条件を満たすことを特徴とする極限粘度が0.4～2のポリエステル樹脂組成物。

(1) 90重量%以上がポリトリメチレンテレフタレートから構成されているポリエステル樹脂成分からなること

(2) 平均粒径が0.01～2 μm の酸化チタンを0.01～3重量%含有すること

(3) 酸化チタン粒子が集まった凝集体であって、その最長部長さが5 μm を超える凝集体が25個/mg樹脂以下であること

2. 更に、リン元素量として5～250 ppmに相当するリン化合物及び/又は0.002～2重量%のヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。

3. リン化合物が、 $\text{O}=\text{P}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$ なるホスフェートまたは $\text{P}(\text{OR}^4)(\text{OR}^5)(\text{OR}^6)$ なるホスファイト、但し R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は異種または同種であり、水素原子、または炭素数1～30までの有機基、アルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれたものであることを特徴とする請求項2記載のポリエステル樹脂組成物。

4. 更に、コバルト元素量として1～25 ppmに相当するコバルト化合物を含有することを特徴とする請求項1～3記載のポリエステル樹脂組成物。

5. テレフタル酸を主とするジカルボン酸またはテレフタル酸の低級アルコールエステル誘導体と1,3-プロパンジオールを主とするジオールを反応させて、テレフタル酸の1,3-プロパンジオールエステル及び/又はそのオリゴマーを生成させた後、重縮合反

応させてポリエステルを重合する方法において、反応開始から重縮合反応が終了する任意の段階で、一度溶剤に酸化チタンを加え攪拌後、酸化チタンの凝集体を除く操作を行って得られる酸化チタンが分散した液を添加し、その後重縮合反応を完結させることを特徴とするポリエステル樹脂組成物の製造方法。

6. テレフタル酸を主とするジカルボン酸またはテレフタル酸の低級アルコールエステル誘導体と1, 3-プロパンジオールを主とするジオールを反応させて、テレフタル酸の1, 3-プロパンジオールエステル及び／又はそのオリゴマーを生成させた後、重縮合反応させてポリエステルを製造する方法において、反応開始から重縮合反応が終了する任意の段階で、一度溶剤に酸化チタンを加え攪拌後、酸化チタンの凝集体を除く操作を行って得られる酸化チタン分散液を反応物に添加し、その後重縮合反応を完結させ、得られたポリエステル樹脂組成物を一旦固化させた後、固相状態で加熱して、少なくとも極限粘度を重縮合反応終了時点での極限粘度よりも0.1以上増大させることを特徴とするポリエステル樹脂組成物の製造方法。

7. 酸化チタンの凝集体が最長部長さが5 μ mを超える、酸化チタン粒子の凝集体であることを特徴とする請求項5又は6記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

8. 酸化チタンの凝集体を除く操作が、少なくとも500 rpm以上の回転速度で遠心分離する操作であることを特徴とする請求項5～7記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

9. 以下の(1)～(4)の条件を満たすことを特徴とする極限粘度が0.4～2のポリエステル繊維。

(1) 90重量%以上がポリトリメチレンテレフタレートから構成されるポリエステル樹脂成分からなること

(2) 平均粒径 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ の酸化チタンが $0.01 \sim 3$ 重量%含有されること

(3) 酸化チタン粒子が集った凝集体であって、その最長部長さが $5 \mu\text{m}$ を超える凝集体が 12 個/ mg 繊維以下であること

(4) 複屈折率が 0.03 以上であること

10. 更に、リン元素量として $5 \sim 250 \text{ ppm}$ に相当するリン化合物及び/又は $0.002 \sim 2$ 重量%のヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項9記載のポリエステル繊維。

11. リン化合物が、 $\text{O}=\text{P}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$ なるホスフェートまたは、 $\text{P}(\text{OR}^4)(\text{OR}^5)(\text{OR}^6)$ なるホスファイトであり、但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、異種または同種であり、水素原子、または炭素数 $1 \sim 30$ までの有機基、アルカリ金属、アルカリ土類金属から選ばれたものとしてなることを特徴とする請求項9又は10記載のポリエステル繊維。

12. 更に、コバルト元素量として $1 \sim 25 \text{ ppm}$ に相当するコバルト化合物を含有することを特徴とする請求項9～11記載のポリエステル繊維。

13. 請求項9～12記載のポリエステル繊維を一部または全部に用いてなることを特徴とする布帛。

14. 分散染料又はカチオン染料で染色された請求項13記載の布帛。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L67/02, C08G63/78, C08K3/22, C08K5/13, C08K5/52,
D01F1/10, D01F6/92 301, D03D15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G63/78-63/87, C08L67/00-67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-216068, A (Teijin Limited), 15 August, 1995 (15.08.95), page 2, left column, lines 2 to 9; page 2, left column, lines 30 to 37; page 2, right column, line 49 to page 3, left column, line 3; page 4, left column, line 35 to right column, line 20	1-14
A	JP, 62-18423, A (Toray Industries, Inc.), 27 January, 1997 (27.01.97), page 1, lower left column, lines 5 to 18; page 2, lower left column, line 8 to right column, line 12, page 4, lower left column, line 15 to lower right column, line 8	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 January, 2000 (24.01.00)

Date of mailing of the international search report
01 February, 2000 (01.02.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/06058

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L67/02, C08G63/78, C08K3/22, C08K5/13, C08K5/52, D01F1/10, D01F6/92 301, D03D15/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08G63/78-63/87, C08L67/00-67/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1999年
日本国登録実用新案公報 1994-1999年
日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 7-216068, A (帝人株式会社) 15. 8月. 1995 (15. 08. 95)、第2頁左欄第2行- 第9行、第2頁左欄第30行-第37行、第2頁右欄第49行-第 3頁左欄第3行、第4頁左欄第35行-同頁右欄第20行	1-14
A	J P, 62-18423, A (東レ株式会社) 27. 1月. 1987 (27. 01. 97)、第1頁左下欄第5行 -第18行、第2頁左下欄第8行-同頁右欄第12行、第4頁左下 欄第15行-同頁右下欄第8行	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 01. 00

国際調査報告の発送日

01. 02. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3456



4 J 9268